

III.1. Termokémia

Alapfogalmak. U és H, reakcióhő, Hess-tétel, képződéshő

Hőmennyiség, hőkapacitás: $Q = C \Delta T$

C - hőkapacitás; extenzív menny.; fajlagos hőkap. (fajhő)

Q dimenziója: kJ, kcal 1 cal = 4.184 J

Reakcióhő: a reakció során a környezettel kicserélt hőmennyiség, a reakcióegyenlet által kifejezett molszámokra vonatkozóan.

Előjel-konvenció: a rendszerrel közölt hő; hőtermelő (*exoterm*) reakció esetén tehát negatív.

Hess-tétel: a reakcióhő független az úttól, értékét a kezdeti és végállapot egyértelműen meghatározza. (Vagyis: Egy bruttó reakció tetszőlegesen felbontható részfolyamatokra).

A reakcióhő (legalábbis elvben) különböző a szerint, hogy állandó térfogaton (zárt edény), vagy állandó nyomáson (nyitott edény) mérjük:

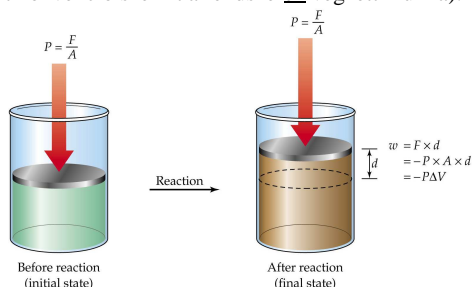
$V = \text{const.}; Q = \Delta U$ U - *belsőenergia*

$p = \text{const.}; Q = \Delta H$ H - *entalpia*

(T mindkét esetben const.)

A különbség a *térfogati munkából* adódik. Az ábra szerint (negatív

előjel, mert konvenció szerint a rendszeren végzett munka): $-w = p\Delta V$



Az entalpia definíciója: $H = U + pV$.

megváltozása, ha $p = \text{const.}, \Delta H = \Delta U + p \Delta V$, a reakcióhő.

Külön elnevezések: olvadáshő, párolgáshő, stb., néhány adatot ld. korábban, fázisátalakulásoknál.

Allotróp módosulatok átalakulása:

S(rombos) → S(monoklin) $\Delta H = + 0.08 \text{ kcal/mol}$

P(sárga) → P(vörös) $\Delta H = - 3.7 \text{ kcal/mol}$

Oldáshő Enthalpy of Solvation (H_{soln} kJ/mol)

Substance	H_{soln}	Substance	H_{soln}
AlCl ₃ (s)	-373.63	H ₂ SO ₄ (l)	-95.28
LiNO ₃ (s)	-2.51	LiCl(s)	-37.03
NaNO ₃ (s)	20.50	NaCl(s)	3.88
KNO ₃ (s)	34.89	KCl(s)	+17.22
NaOH(s)	-44.51	NH ₄ Cl(s)	14.77

Kémiában: égéshő, közömbösítési hő, stb.

Termokémiai egyenlet: a reakcióegyenlet mellett feltüntetjük a reakcióhőt (entalpiaváltozást) is. A résztvevők (halmaz)állapotának feltüntetése fontos.

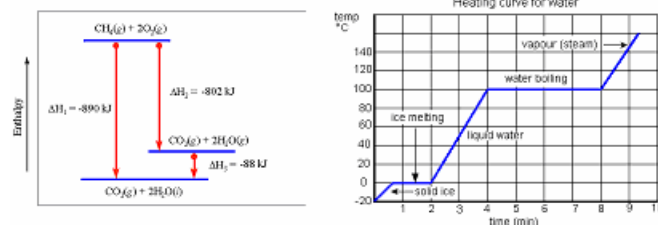
Pl. $C_6H_6(l) + O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(l)$ $\Delta H = -3173 \text{ kJ/mol}$

Több egyenlet algebrai egyenletként manipulálható.

Képződéshő: azon folyamat reakcióhője, melyben 1 mól anyag elemeiből képződik. ⇒ elemek képződéshője zérus.

Tisztázandó: U vagy H; és az állapotjelzők értékeit meg kell adni. Általában ΔH -t szokás, ld. táblázat.

Diagramok: entalpiadiagramok, fűtési görbék



Korábról egy entalpiadiagram: Born-Haber körf., 2010/11

Standard képződéshők (standard képződési entalpia, ΔH_f°): A nyomás standard, $p^\circ = 1 \text{ atm}$.

És általában 25 °C-ra adják meg. Allotrópia esetén: zéruspont a leggyakoribb, "közönséges" forma, ld. foszfor.

Táblázat: gyakoribb anyagok standard képződéshője 25°C -on (forrás: Brady, T6.1.)

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Al ₂ O ₃ (s)	-1676	C ₄ H ₁₀ (g)	-126	MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	-1280
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3441	C ₆ H ₆ (l)	+49.0	Mg(OH) ₂ (s)	-924.7
As ₄ O ₆ (s)	-1314	CH ₃ OH(l)	-238	KMnO ₄ (s)	-813.4
As ₂ O ₃ (s)	-925	C ₂ H ₅ OH(l)	-278	MnSO ₄ (s)	-1064
BaCO ₃ (s)	-1219	HCHO(g) (formaldehide)	-108.6	NH ₃ (g)	-46.0
BaCl ₂ (s)	-860.2	CH ₃ CHO(g) (acetald.)	-167	NH ₄ Cl(s)	-314.4
Ba(OH) ₂	-998.22	(CH ₃) ₂ CO(l) (acetone)	-248.1	NO(g)	+90.4
BaSO ₄ (s)	-1465	CO(NH ₂) ₂ (s) (urea)	-333.5	NO ₂ (g)	+34
Br ₂ (g)	+30.9	HCl(g)	-92.5	N ₂ O(g)	+81.5
HBr(g)	-36	HCl(aq)	-167.2	HNO ₃ (l)	-174.1
CaCO ₃ (s)	-1207	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1807	O ₃ (g)	+143
CaCl ₂ (s)	-795.8	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-2033.01	P(s, white)	0 (vörös: -3.7)
CaO(s)	-635.5	CuCl ₂ (s)	-172	P ₄ O ₁₀ (s)	-2984
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	CuO(s)	-155	H ₃ PO ₄ (s)	-1279
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-4119	Cu ₂ S(s)	-79.5	KCl(s)	-436.8
CaSO ₄ (s)	-1433	CuS(s)	-53.1	SiO ₂ (s, alpha)	-910.0
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O(s)	-1573	CuSO ₄ (s)	-771.4	NaF(s)	-571
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	-2020	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	-2279.7	NaCl(s)	-413
C(s, graphite)	0	HF(g)	-271	NaBr(s)	-360
C(s, diamond)	+1.88	H ₂ O(l)	-286	NaI(s)	-288
CCl ₄ (l)	-134	H ₂ O(g)	-242	NaHCO ₃ (s)	-947.7
CO(g)	-110	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131
CO ₂ (g)	-394	I ₂ (g)	+62.4	Na ₂ O ₂ (s)	-504.6
CO ₂ (aq)	-413.8	HI(g)	+26	NaOH(s)	-426.8
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.65	Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	Na ₂ SO ₄ (s)	-1384.49
CS ₂ (l)	+89.5	Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	S(s, rhombic)	0 (monoklín: +0.08)
CS ₂ (g)	+117	PbO(s)	-217.3	SO ₂ (g)	-297
CH ₄ (g)	-74.9	PbO ₂ (s)	-277	SO ₃ (g)	-396
C ₂ H ₂ (g)	+227	Pb(OH) ₂ (s)	-515.9	H ₂ SO ₄ (l)	-813.8
C ₂ H ₄ (g)	+51.9	PbSO ₄ (s)	-920.1	SnCl ₄ (l)	-511.3
C ₂ H ₆ (g)	-84.5	LiCl(s)	-408.8	SnO ₂ (s)	-580.7
C ₃ H ₈ (g)	-104	MgCl ₂ (s)	-641.8	ZnO(s)	-348

III.2. Termodinamikai alapfogalmak;

az I. és a II. főtétel

Termo-dinamika: hő - mozgás, változás -- hőátadással kapcsolatos változások, folyamatok. Általánosabban: az energia különböző formáinak egymásba alakulása. Számunkra legfontosabb lesz: folyamatok iránya, egyensúly.

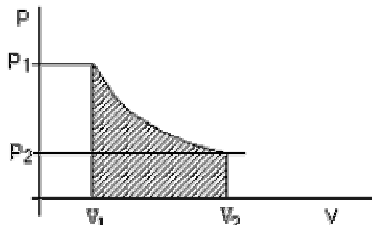
Fogalmak rendszer, környezet; állapotfüggvény; izoterm, izobár, izochor, adiabatikus vált.

Reverzibilis és irreverzibilis folyamatok:

Reverzibilis: idealizált határeset; végtelen sok kis lépésben (tehát végtelen lassan) történő változás, melynek során az egyensúlytól csak infintezimálisan tér el a rendszer.

A valóságban minden folyamat irreverzibilis.

Szemléltető példa: ideális gáz reverz. és irreverz. kiterjedése. Ld. 28. mellékletet is. A külső nyomás legyen p_2 . Ha hirtelen engedjük kiterjedni a gázt, konstans p_2 ellen végzett munkája $p_2(V_2 - V_1)$. Ha a dugattyút visszatartjuk, s csak egészen kis lépésekben engedjük mozogni, minden lépésben egyensúlyi, $p = RT/V$ nyomás ellen dolgozik. Ki is számítható a reverzibilis folyamatban végzett munka: $dw' = pdV = RT/V dV$
 $w'_{rev} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln(V_2/V_1)$



Ugyanakkor, $p = \text{const.}$ mellett, láttuk $w'_{irrev} = p(V_2 - V_1)$.
 Látjuk: "maximális munka" - reverzibilis folyamatban.

I. főtétel:

Ízolált rendszer belső energiája állandó

Az energiamegmaradás speciális megfogalmazása. Lásd fentebb a Hess-tételt is, az történelmi háttere I.-nek.

A folyamatok iránya: entrópia és a II. főtétel

hétköznapi tapasztalatok: gáz kiterjed, ill. hőátadás...

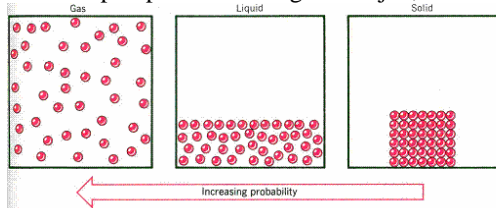


Figure 14.7. In the absence of attractive forces, the most likely distribution of molecules in a container corresponds to that of a gas. Less likely is the distribution in a liquid, which places all the molecules at one end of the container. Least likely is the highly ordered stacking of molecules that we find in a solid.

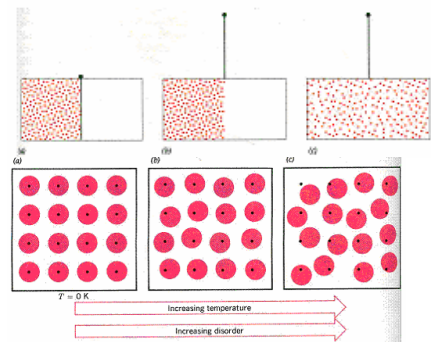
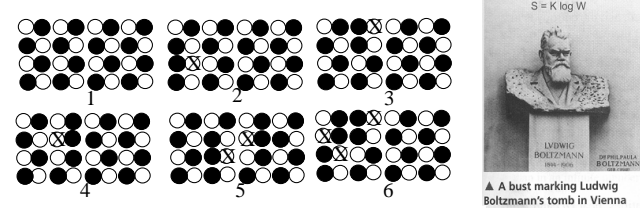


Figure 14.8. The expansion of a gas into a vacuum. (a) A gas in a container separated from a vacuum by a removable wall. (b) At the moment the wall is removed, the gas finds itself in an improbable particle distribution within the now larger container. (c) The gas expands spontaneously to a more probable distribution of its molecules.

rendezetlenség mértéke: **entrópia = S**

Kvantitatív definícióhoz statisztikus mechanikai 2010/27 megfontolás: pl. kétatomos molekulák sokféle elrendeződése:



Az ábra 6 mikroállapotot mutat; az átforgatott molekulákat X-szel megjelöltük. Ha az átforgatásra a makroállapot nem érzékeny (molekulák közti kölcsönhatás elhanyagolható, stb., tehát energia s egyéb makrotulajdonságok változatlanok), N molekula esetén 2^N módon valósulhat meg ugyanazon makroállapot.

W - termodinamikai valószínűség: adott makroállapot hányféle mikroállapotban valósulhat meg.

Ezt felhasználva, a definíció (Boltzmann):

$$\text{entrópia def.: } S = k_B \ln W$$

Standard moláris entrópiák: (hőtani mérésekből határozzák meg).

Néhány anyag standard moláris entrópiája 25°C-on

Anyag	S^0 , J/(mol*K)	Anyag	S^0 , J/(mol*K)	Anyag	S^0 , J/(mol*K)
Gázok		Folyadék		C(gyémánt)	
NH ₃	192,5	C ₆ H ₆ (benzol)	173,3	C (grafit)	5,7
Cl ₂	223	CH ₃ CH ₂ OH	160,7	Na	51
CO ₂	213,7	H ₂ O	69,0	MgCO ₃	65,7
He	126,2	Szilárd		MgO	26,9
H ₂	130,7	CaCO ₃	92,9	NaCl	72,1
N ₂	191,6	CaO	39,8	Sn (fehér)	51,6
O ₂	205,1	Cu	33,2	Sn (szürke)	44,1

figyelem: **elemeké sem zérus** ...

Reakcióentrópia $\Delta S^0 = S^0(\text{termékek}) - S^0(\text{reaktánsok})$

Példa: $2\text{Na}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NaCl}(s)$
 $\Delta S = 2*72 - (2*51 + 223) = -181 \text{ J/K}$

Negatív!? Pedig tudjuk, a reakció nagyonis "spontán", robbanásszerű hevességgel megy végbe. A megoldás:

A környezet entrópiaváltozását is figyelembe kell venni!

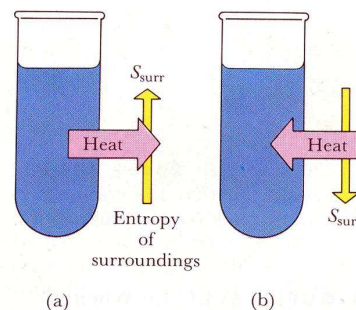


FIGURE 16.10 (a) In an exothermic process, heat escapes into the surroundings and increases their entropy. (b) In an endothermic process, the entropy of the surroundings decreases.

folytatás a következő oldalon

entrópia (folyt.): tehát a környezet entrópiaváltozását vizsgáljuk. A termodinamika itt nem részletezhető általános elmélete szerint*, ha a rendszer $Q = -\Delta H$ hőt adott le, akkor a környezet entrópiája

$$\Delta S_{\text{körny}} = -\Delta H/T$$

képlet szerint nőtt. (Kvalitatív értelmezés: magasabb hőmérséklet \Rightarrow erősebb hőmozgás \Rightarrow magasabb entrópia; s az effektus kisebb, ha már eleve magas a T.) A teljes változás tehát (rendszer és a környezet együtt):

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{körny}}$$

Tehát, a fenti NaCl-példánkban

$$\Delta S_{\text{körny}} = -(-2 \cdot 413000) \text{ J} / 298 \text{ K} = 2772 \text{ J/K}$$

$$\Sigma(\Delta S) = -181 + 2772 = 2591 \text{ J/K}$$

Így már, a teljes változás bőven pozitív

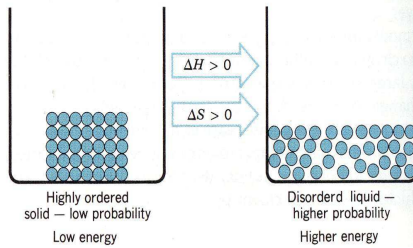
Másik példa: NH_4NO_3 oldódása vízben:

$\Delta H_{\text{old}} = 26.4 \text{ kJ/mol}$. Endoterm, az oldódás mégis spontán!?

Magyarázat: oldódáskor az entrópia nő!

Szilárd anyag olvadása: hőt kell befektetni (környezet hűl), de ezt kompenzálja a rendszer entrópia-növekedése.

Figure 14.11. The melting of a solid is accompanied by an enthalpy increase and an entropy increase, so both ΔH and ΔS are positive quantities.



Fentiekben nyugszik a

II. főtétel:

2010/28

Izolált rendszerben csak olyan változás lehetséges, melynek során az entrópia nő!

(Az izolált rendszer itt a vizsgált rendszer és a környezet együtt, vagyis elvben az egész univerzum. Az univerzum entrópiája állandóan nő ... a "hőhalál" elmélete ...)

A szabadentalpia

Praktikus összevonásként bevezetjük a szabadentalpiát:

$$G = H - TS$$

G már formailag a rendszerre definiálható, változása negatív kell legyen. Spontán változás: $\Delta G < 0$

Képződési szabadentalpiák táblázatokban, ld. alább.

Tulajdonképp nem független adatok, fenti H és S adatokból adódnak.

Egyensúlyban: a szabadenergiának MINIMUMA van.

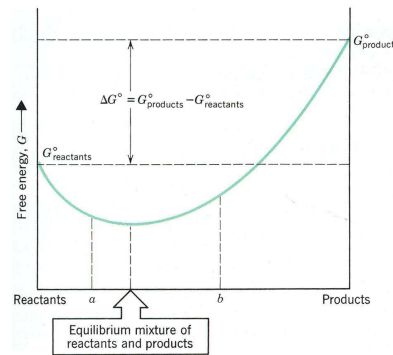


Figure 14.13. The variation in the free energy of a homogeneous chemical system as the reaction proceeds from pure reactants on the left to pure products on the right. The minimum on the curve marks the position of equilibrium. If the system has a composition corresponding to point a, the reaction is spontaneous in the forward direction. If the composition corresponds to point b, the reaction is spontaneous in the reverse direction.

*Rudolf Clausius német tudós, a termodinamika "atyja" 1850-1860 körül fenomenologikus elméletben, mint $S = Q/T$ (Q a két test között kicserélt hőmennyiség) vezette be először az entrópia fogalmát.

Néhány anyag standard (p=1 atm) képződési szabadentalpiája (25⁰ C)

Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)
Al(s)	0	HClN(g)	+124.7	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$	-1879.7	$\text{N}_2\text{O}_5(g)$	+115
$\text{AlCl}_3(s)$	-629	$\text{CH}_4(g)$	-50.6	$\text{F}_2(g)$	0	$\text{HNO}_3(l)$	-79.9
$\text{Al}_2\text{O}_3(s)$	-1577	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	+209	$\text{HF}(g)$	-273	$\text{O}_2(g)$	0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$	-3100	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	+68.2	$\text{H}_2(g)$	0	$\text{O}_3(g)$	+163
As(s)	0	$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	-33	$\text{H}_2\text{O}(l)$	-237	P(s, white)	0
$\text{AsH}_3(g)$	+68.9	$\text{C}_3\text{H}_8(g)$	-23	$\text{H}_2\text{O}(g)$	-228	$\text{P}_4\text{O}_{10}(s)$	-2698
$\text{As}_4\text{O}_6(s)$	-1153	$\text{C}_4\text{H}_{10}(g)$	-17.0	$\text{H}_2\text{O}_2(l)$	-120.3	$\text{H}_3\text{PO}_4(s)$	-1119
$\text{As}_2\text{O}_5(s)$	-782	$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	+124.3	$\text{I}_2(s)$	0	K(s)	0
Ba(s)	0	$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	-166	$\text{I}_2(g)$	+19.3	KCl(s)	-409.1
$\text{BaCO}_3(s)$	-1139	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	-175	HI(g)	+1.30	Si(s)	0
$\text{BaCl}_2(s)$	-810.8	HCHO ₂ (g)	335	Fe(s)	0	SiH ₄ (g)	+52.3
BaO(s)	-525.1	(formic acid)		$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	-741.0	$\text{SiO}_2(s, \text{alpha})$	-856
$\text{BaSO}_4(s)$	-1353	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(l)$	-392	$\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$	-1015.4	Na(s)	0
$\text{Br}_2(l)$	0	(acetic acid)		Pb(s)	0	NaF(s)	-545
$\text{Br}_2(g)$	+3.11	HCHO(g)	-102.5	$\text{PbO}(s, \text{yellow})$	-187.9	NaCl(s)	-384
HBr(g)	-53.1	(formaldehyde)		$\text{PbO}_2(s)$	-219	NaBr(s)	-349
Ca(s)	0	$\text{CH}_3\text{CHO}(g)$	-129	$\text{Pb}(\text{OH})_2(s)$	-420.9	NaI(s)	-286
$\text{CaCO}_3(s)$	-1129	(acetaldehyde)		$\text{PbSO}_4(s)$	-811.3	$\text{NaHCO}_3(s)$	-852
$\text{CaCl}_2(s)$	-748.1	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}(l)$	-155.4	Li(s)	0	$\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$	-1048
CaO(s)	-604.2	(acetone)		$\text{LiCl}(s)$	-384.4	$\text{Na}_2\text{O}_2(s)$	-447.7
$\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$	-896.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(s)$	-245.3	Mg(s)	0	NaOH(s)	-379.5
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s)$	-3852	(benzoic acid)		$\text{MgCl}_2(s)$	-592.5	$\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$	-1270.2
$\text{CaSO}_4(s)$	-1320	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(s)$	-197.3	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$	-1118	S(s, rhombic)	0
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$	-1555	(urea)		$\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$	-833.9	$\text{SO}_2(g)$	-300
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(s)$	-1435	$\text{Cl}_2(g)$	0	Mn(s)	0	$\text{SO}_3(g)$	-370
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$	-1796	HCl(g)	-95.4	$\text{MnO}(s)$	0	$\text{H}_2\text{SO}_4(l)$	-689.9
C(s, graphite)	0	HCl(aq)	-131.2	$\text{MnSO}_4(s)$	-956	Sn(s, white)	0
C(s, diamond)	+2.9	Cr(s)	0	$\text{KMnO}_4(s)$	-737.6	$\text{SnCl}_4(l)$	-440.2
$\text{CCl}_4(l)$	-65.3	$\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$	-1059	$\text{N}_2(g)$	0	$\text{SnO}_2(s)$	-519.6
CO(g)	-137	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(s)$	-1864	$\text{NH}_3(g)$	-17	Zn(s)	0
$\text{CO}_2(g)$	-395	Cu(s)	0	$\text{N}_2\text{H}_4(l)$	+149.4	$\text{ZnO}(s)$	-318.3
$\text{CO}_2(aq)$	-386.02	$\text{CuCl}_2(s)$	-131	$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$	-202.9	$\text{ZnSO}_4(s)$	-874.5
$\text{H}_2\text{CO}_3(aq)$	-623.16	$\text{CuO}(s)$	-127	NO(g)	+86.8		
$\text{CS}_2(l)$	+65.3	$\text{Cu}_2\text{S}(s)$	-86.2	$\text{NO}_2(g)$	+51.9		
$\text{CS}_2(g)$	+67.2	CuS(s)	-53.6	$\text{N}_2\text{O}(g)$	+104		
		$\text{CuSO}_4(s)$	-661.8	$\text{N}_2\text{O}_4(g)$	+97.9		

III.3. Egyensúlyok

III.3.1. Kémiai egyensúly, egyensúlyi állandó

Történetileg: **empirikus törvény**, Guldberg és Waage, 1867: **tömeghatás törvénye**.

Legyen egy általános reakció:



Az **egyensúlyi** koncentrációkra:

$$[Q]^{n_q} [R]^{n_r} \dots / [A]^{n_a} [B]^{n_b} \dots = \text{const} = K$$

Egyensúlyi állandó tehát:

a termékek megfelelő hatványon vett koncentrációinak szorzata, osztva a reaktánsok megfelelő

A hatványok: a sztöchiometriai együtthatók..

Az egyensúly elméleti értelmezése

Kinetikai alapon: sebességek kiegyenlítődnek ...

Elvibb: **termodinamikai** alapon, G-ből levezethető

(G változása általában: 1. diagram fentebb, 2008/30):

$$\ln K = -\Delta G^0 / (RT) \quad K \text{ dimenzió nélküli!}$$

[A levezetés vázlata (NEM követelmény):

Levezethető, hogy ideális gázra, G így függ a nyomástól:

$$G(p_2) = G(p_1) + RT \ln(p_2/p_1) \quad T = \text{const}$$

Referenciaállapot: $p^0 = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$

A anyagra tehát $G_A(p_A) = G_A^0 + RT \ln(p_A/p^0)$

Legyen egy egyszerű gázreakció:



Adott összetételnél (ezt a parciális nyomások mérik) egyensúly alakul ki:

$$G_A + 2G_B = G_{AB_2}$$

Ha egyensúlyban a parciális nyomások p_A , stb., :

$$G_A^0 + RT \ln(p_A/p^0) + 2\{G_B^0 + RT \ln(p_B/p^0)\} = G_{AB_2}^0 + RT \ln(p_{AB_2}/p^0)$$

Jelöljük a reakcióra jellemző változást:

$$G_{AB_2}^0 - (G_A^0 + 2G_B^0) = \Delta G^0$$

Tehát:

$$\ln K = -\Delta G^0 / (RT) \quad \text{ill. } K = \exp(-\Delta G^0 / (RT) \text{ levezetés vége})$$

Egy számpélda: $2 \text{ NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

adatok a 28. o. táblázatból. (Eredm.: $K=10.8$)

Egyensúly gázokban

Fent K dimenzió nélküli, mert p/p^0 - használtunk, ez a leghelyesebb. De gyakorta használják magukat a parciális nyomásokat, ekkor:

$$K_p = (p_Q)^{n_q} (p_R)^{n_r} (p_S)^{n_s} \dots / (p_A)^{n_a} (p_B)^{n_b} (p_C)^{n_c} \dots$$

A dimenzió így $[\text{nyomás}]^{\Delta n}$, ahol Δn a mólszám-változás.

Másrészt, a koncentrációkkal kifejezett K_c -t használják (sajnos):

$$p_A V = n_A RT, \quad \text{a konc. } [A] = n_A / V;$$

$$p_A = [A] RT; \quad K_p = \dots$$

Az átszámítás tehát: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

Az egyensúly eltolása, a Le Chatelier-elv

Ha egy egyensúlyban levő rendszer állapotát külső hatás megzavarja, a rendszer e kényszerre reagálva a változást csökkenteni igyekszik.

A gyakorlatban is igen fontos kérdés

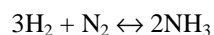
Az egyensúlyi összetétel befolyásolása:

- anyagmennyiség ("tömeghatás törv.")

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2 \text{ HI}(\text{g})$; pl.: a jó a drága

komponens, erre nézve szeretnék növelni a **termelési hányadot** (rövidebb név: **hozam**): H_2 -t növeljük, az egyensúly jobbra tolódik el ($p_{\text{külső}}$ itt közömbös! - mert nincs mólszám-változás).

Ha mólszám-változás van, a külső **nyomással** is jelentősen lehet befolyásolni az egyensúlyi összetételt (maga K persze állandó!). Pl.: ammónia-szintézis



$$K_p = (p_{\text{H}_2})^3 (p_{\text{N}_2}) / (p_{\text{NH}_3})^2$$

Ha a külső nyomást növeljük, az egyensúly a mólszám csökkenésének irányába tolódik el – több ammónia.

A **hőmérséklet** szerepe: a fentiekben feltettük, hogy T állandó, ekkor K az adott reakcióra jellemző állandó érték.

Természetes azonban, hogy az egyensúlyt befolyásolja a hőmérséklet, ilyenkor **K maga** változik: ha T nő, az egyensúly az **endoterm** irányba tolódik el (Le Chatelier-elv).

Megj.: **katalizátor**: K-t (összetételt) **nem**, csak a sebességet befolyásolja.

III.3.2. Egyensúly vizes elektrolitoldatokban

Alapok, a pH

Sav-bázis reakciók. Itt legalkalmasabb: a **Bronsted-Lowry** elmélet, protonátviteli reakciók ("protolízis").

Koncentráció helyett praktikus: pH (pOH)

Definíció: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$..

Megj.: itt és az előadáson is, általában egyszerűen H^+ -t írok a vízben valójában erősen hidratált protonra; ismeretes, hogy a realitást jobban leírja a H_3O^+ jelölés (**oxonium-ion**) –de ez sem pontos, hiszen több molekula kapcsolódik össze H-hídakkal. (Az angolszász irodalom gyakran **hydronium** elnevezést használ a H_3O^+ -ra.)

[Megjegyzések a témakörhöz. IUPAC-elnevezések. **Onium-ionok**:

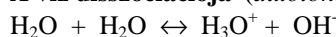
Olyan kationok, melyekben egy egymagvú "hidrid" (*hydride*) egy "hidron" (*hydron*)-nal kapcsolódott. A **hidron** a H^+ -ion neve; általánosabb, mint a proton, mert bármelyik izotópot jelentheti. A "mag" itt a nitrogén-, kalkogén- és halogéncsalád valamelyik tagja lehet. Az onium-ion gyűjtőnév, mely szubsztituált származékokra is vonatkozik.

Az oxonium-ion a H_3O^+ és szubsztituált származékait (RH_2O^+) jelenti, tehát az ónium-ionok egy csoportja.

További példák:

NH_4^+ , ammónium; H_3S^+ szulfónium; H_2Cl^+ klorónium, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2^+$.dimetil-foszfónium-ion, stb.]

A víz disszociációja (autoionizáció, autoprotolízis)



A víz-ionszorzat:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad 25^\circ\text{C-on } 1 \times 10^{-14};$$

Evidens: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

A disszociáció energiabefektetést igényel, endoterm folyamat.

Tehát K_v a hőmérséklettel nő, pl.: testhőm.: $K_v = 2.4 \times 10^{-14}$

Gyenge elektrolitok

Savra, ált.: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} =$ $K_a = \dots$

Bázisra, ált.: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} =$ $K_b = \dots$

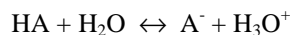
(ld. Számolási gyakorlat)

Figyelem, konjugált pár: Pl. (NH_3 a bázis, NH_4^+ a sav)



$$K_a K_b = K_v$$

Tipikus számolási feladat: Gyenge sav pH-ja:



Az egyensúlyi koncentrációk:

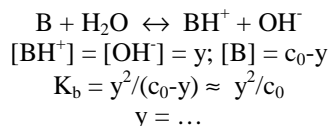
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x; [\text{HA}] = c_0 - x.$$

$$K_a = x^2 / (c_0 - x) \approx x^2 / c_0$$

$$x = \dots$$

A közelítő képletből megbecsülhetjük x-et ($x = (c_0 K_a)^{1/2}$), s ha ez nem elég kicsi c_0 -hoz képest, csak akkor szükséges a másodfokú egyenlet megoldóképletével, pontosan számolni.

bázisra hasonlóan:



Fentiek megfogalmazhatók a disszociációfokkal:

Pl. savra, ha a bemért sav α törtrésze disszociál:

$$[H_3O^+] = [A^-] = \alpha c_0; [HA] = (1 - \alpha) c_0$$

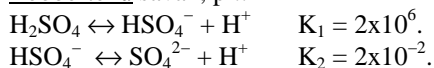
$$K = c_0 \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

$$\alpha = \dots$$

Néhány gyenge sav disszociációs állandója, ill. pK_a értéke <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/acidity.htm>

Common Name	Formula	Acidity Constant	pK _a
perchloric acid	HClO ₄	ca. 10 ¹⁰	ca. -10
hydrogen chloride	HCl	ca. 10 ⁷	ca. -7
nitric acid	HNO ₃	ca. 200	ca. -2
hydronium ion	H ₃ O ⁺	55	-1.74
chloric acid	HClO ₃	10	-1.0
iodic acid	HIO ₃	0.18	0.75
hydrogen fluoride	HF	6.6 * 10 ⁻⁴	3.2
nitrous acid	HNO ₂	5.0 * 10 ⁻⁴	3.3
cyanic acid	HOCN	3.54 * 10 ⁻⁴	3.45
hypochlorous acid	HOCl	2.95 * 10 ⁻⁸	7.53
hypobromous acid	HOBr	2.3 * 10 ⁻⁹	8.65
hydrocyanic acid	HCN	5.8 * 10 ⁻¹⁰	9.25
hypoiodous acid	HOI	10 ⁻¹⁰	10

Többszörös savak, pl.:



Ionization Constants of Inorganic Polyprotic Acids

Common Name	Formula	Acidity Constant	pK _a
sulfuric acid	H ₂ SO ₄	K ₁ = 2.4 * 10 ⁶	-6.62
	HSO ₄ ⁻¹	K ₂ = 1.0 * 10 ⁻²	1.99
chromic acid	H ₂ CrO ₄	K ₁ = 3.55	-0.55
	HCrO ₄ ⁻¹	K ₂ = 3.36 * 10 ⁻⁷	6.47
sulfurous acid	H ₂ SO ₃	K ₁ = 1.71 * 10 ⁻²	1.77
	HSO ₃ ⁻¹	K ₂ = 5.98 * 10 ⁻⁸	7.22
phosphoric acid	H ₃ PO ₄	K ₁ = 7.1 * 10 ⁻³	2.15
	H ₂ PO ₄ ⁻¹	K ₂ = 6.2 * 10 ⁻⁸	7.21
	HPO ₄ ⁻²	K ₃ = 4.6 * 10 ⁻¹³	12.34
phosphorous acid	H ₃ PO ₃	K ₁ = 1.6 * 10 ⁻²	1.8
	H ₂ PO ₃ ⁻¹	K ₂ = 6.3 * 10 ⁻⁷	6.2
pyrophosphoric acid	H ₄ P ₂ O ₇	K ₁ = 3 * 10 ⁻²	1.52
	H ₃ P ₂ O ₇ ⁻¹	K ₂ = 4.4 * 10 ⁻³	2.36
	H ₂ P ₂ O ₇ ⁻²	K ₃ = 2.5 * 10 ⁻⁷	6.60
	HP ₂ O ₇ ⁻³	K ₄ = 5.6 * 10 ⁻¹⁰	9.25
carbonic acid	H ₂ CO ₃	K ₁ = 4.35 * 10 ⁻⁷	6.36
	HCO ₃ ⁻¹	K ₂ = 4.69 * 10 ⁻¹¹	10.33
hydrogen sulfide	H ₂ S	K ₁ = 9 * 10 ⁻⁸	6.97
	HS ⁻¹	K ₂ = ca. 10 ⁻¹⁵	ca. 15
boric acid	H ₃ BO ₃	K ₁ = 7.2 * 10 ⁻¹⁰	9.14
	H ₂ BO ₃ ⁻¹	K ₂ = 1.8 * 10 ⁻¹³	12.7
	HBO ₃ ⁻²	K ₃ = 1.6 * 10 ⁻¹⁴	13.8

Bázisok

Base	Conjugate Acid	Equilibrium Reaction	K _b
Ammonia (NH ₃)	NH ₄ ⁺	NH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	1.8 * 10 ⁻⁵
Pyridine (C ₅ H ₅ N)	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N + H ₂ O ↔ C ₅ H ₅ NH ⁺ + OH ⁻	1.7 * 10 ⁻⁹
Hydroxylamine (H ₂ NOH)	H ₃ NOX ⁺	H ₂ NOH + H ₂ O ↔ H ₃ NOH ⁺ + OH ⁻	1.1 * 10 ⁻⁸
Methylamine (NH ₂ CH ₃)	NH ₃ CH ₃ ⁺	NH ₂ CH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₃ CH ₃ ⁺ + OH ⁻	4.4 * 10 ⁻⁴

Tanulságos: a bázis erőssége jellemezhető úgy is, hogy a B bázishoz konjugált BH⁺ sav (ónium-sav) állandóját adják meg *common method for evaluating the strength of bases is to report the acidities of the conjugate acids of the bases (these conjugate acids are often "onium" cations). The resulting pK_a's are proportional to the base strength of the base.*

Vegyük észre: a kétféle táblázatbeli adatot (baloldali oszlop alja, ill. az alábbi tábl.) összeszorozva, pl. az ammóniára,

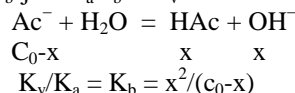
$$K_a K_b = 5.6 \times 10^{-10} \times 1.8 \times 10^{-5} = 1. \times 10^{-14} = \text{a víz-ioniszorzat}$$

Ionization Constants of B-H⁺ Onium Acids

Common Name	Formula	Acidity Constant	pK _a
carboxylic acids	R-CO ₂ H	ca. 10 ⁶	ca. -6
alcohols	R-CH ₂ -OH	ca. 10 ²	ca. -2
aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	2.5 * 10 ⁻⁵	4.6
pyridine	C ₅ H ₅ N	6.3 * 10 ⁻⁶	5.2
hydroxyl amine	HONH ₂	1.3 * 10 ⁻⁶	5.9
ammonia	NH ₃	5.62 * 10 ⁻¹⁰	9.25
ethyl amine	C ₂ H ₅ NH ₂	2.0 * 10 ⁻¹¹	10.7
piperidine	(CH ₂) ₅ NH	10 ⁻¹¹	11.0

Hidrolízis: pl. nárium-acetát (NaAc) vízben.

Egyszerűen az Ac⁻ mint bázis egyensúlyát kell tekinteni, s ennek K_b-je a K_aK_b = K_v-ből ismert



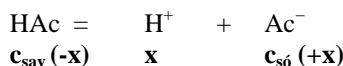
Pufferoldatok. Gyenge sav + ennek erős bázissal képzett sója, ill. gyenge bázis + erős savval alkotott sója.

Szerepük: stabil pH. Pl. biológiában fontos szerep ...

Pufferkapacitás: mennyi erős sav (ill. bázis) okoz 1 pH változást...

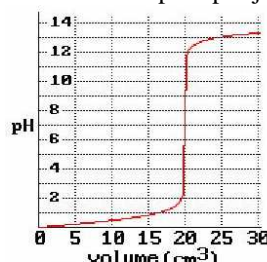
Számolások elve. Alapvető számítás: NaAc + HAc

Az egyensúly tulajdonképp csak az ecetsav disszociációja, melyet persze visszaszorít a bevitt só (Ac⁻)

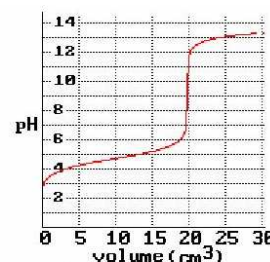


$$\boxed{[H^+] = x = K_a c_{sav} / c_{só}}$$

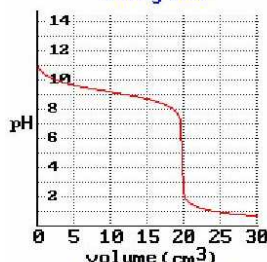
A **titrálásoknál** figyelembe kell venni, ha gyenge elektrolit van jelen! A titrálás folyamán előbb *puffer* van jelen, majd az ekvivalenciapontban tisztán só. Utóbbi *hidrolíziséből* számolható az ekvivalenciapont pH-ja!



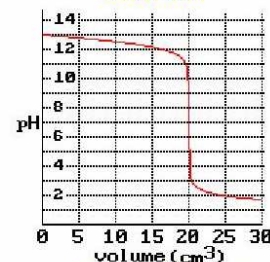
Strong base added to strong acid



Strong base added to weak acid



Strong acid added to weak base

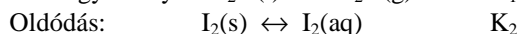
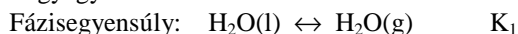


Strong acid added to strong base

Heterogén egyensúlyok

Ha az egyensúlyban egynél több fázis van jelen: *heterogén egyensúlyról* beszélünk.
(Fázis: ld. 2009/22.)

Legyeyszerűbb esetek:



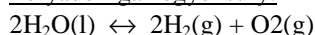
Ilyenkor a tiszta folyadék, ill. szilárd fázis 'koncentrációja' (precízebben: *aktivitása*) konstans, s azt 1-nek vesszük. Így az egyensúlyi állandó:

$K_1 = p(\text{H}_2\text{O})$ — a víz tenziója az adott hőmérsékleten;

$K_2 = c(\text{I}_2)$ — a jódnak koncentrációja a telített oldatban.

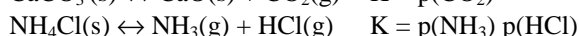
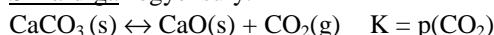
Összetettebb esetekben is az egy fázisban levő komponensekkel jellemezhető az egyensúly.

Folyadék-gáz egyensúly:



$$K_p = p(\text{H}_2)^2 p(\text{O}_2)$$

Szilárd-gáz egyensúly:



Szilárd-folyadék(oidat) egyens.:
Az oldhatósági szorzat

Ha az oldott anyag C_nA_m összetételű só,

C - kation, A - anion, akkor

$$L = [\text{C}]^n [\text{A}]^m;$$

pl. $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$; $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]$

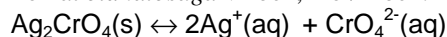
Rosszul oldódó sók oldhatósági szorzatai

Solubility Products of Slightly Soluble Salts

Compound	K _{sp}	Compound	K _{sp}	Compound	K _{sp}
AgBr	5.35 · 10 ⁻¹³	BaF ₂	1.84 · 10 ⁻⁷	KClO ₄	1.05 · 10 ⁻²
Ag ₂ CO ₃	8.45 · 10 ⁻¹²	BaSO ₄	1.08 · 10 ⁻¹⁰	MgCO ₃	6.82 · 10 ⁻⁶
AgCl	1.76 · 10 ⁻¹⁰	CaCO ₃	4.96 · 10 ⁻⁹	MgF ₂	7.42 · 10 ⁻¹¹
Ag ₂ CrO ₄	1.12 · 10 ⁻¹²	CaF ₂	1.46 · 10 ⁻¹⁰	MgNH ₄ PO ₄	2. · 10 ⁻¹³
AgCN	5.97 · 10 ⁻¹⁷	CaSO ₄	7.10 · 10 ⁻⁵	Mg(OH) ₂	5.61 · 10 ⁻¹¹
AgI	1.18 · 10 ⁻¹⁶	CdS	1.40 · 10 ⁻²⁹	MnS	4.65 · 10 ⁻¹⁴
Ag ₃ PO ₄	8.88 · 10 ⁻¹⁷	Ca(OH) ₂	4.68 · 10 ⁻⁶	NiS	1.07 · 10 ⁻²¹
Ag ₂ SO ₄	1.20 · 10 ⁻⁵	Cu ₂ O	4.43 · 10 ⁻¹⁰	PbCl ₂	1.78 · 10 ⁻⁵
Ag ₂ S	6.69 · 10 ⁻⁵⁰	CuS	1.27 · 10 ⁻³⁶	PbS	9.05 · 10 ⁻²⁹
AgCNS	1.03 · 10 ⁻¹²	Fe(OH) ₃	2.79 · 10 ⁻³⁹	PbSO ₄	1.82 · 10 ⁻⁸
Al(OH) ₃	2. · 10 ⁻³²	Hg ₂ Br ₂	6.42 · 10 ⁻²³	SnS	3.25 · 10 ⁻²⁸
BaCO ₃	2.58 · 10 ⁻⁹	Hg ₂ Cl ₂	6.24 · 10 ⁻¹³	Zn(OH) ₂	4.13 · 10 ⁻¹⁷
BaCrO ₄	1.17 · 10 ⁻¹⁰	HgS	1.55 · 10 ⁻⁵²	ZnS	2.93 · 10 ⁻²⁵

Egyszerű számolási példák:

Ezüst-kromát *oldhatósága* vízben, mol/L-ben:



$$L = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = x, [\text{Ag}^+] = 2x,$$

$$1.12 \cdot 10^{-12} = (2x)^2 x = 4x^3$$

$$x = 0.65 \cdot 10^{-4}$$

Közös-ion-effektus:

Adjunk a fenti telített oldathoz 1 L-re számítva 0.1 mol Ag-nitrátot. (Utóbbi jól oldódik.) Ekkor:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = y, [\text{Ag}^+] = 0.1 + 2y,$$

mivel y (és 2y is) sokkal kisebb 0.1-nél:

$$1.12 \cdot 10^{-12} = (0.1+2y)^2 y \approx (0.1)^2 y$$

$$y = 1.12 \cdot 10^{-10}$$

Látjuk: a közös ion jelenlétében az oldódás sok nagyságrenddel visszaszorult.

Egyensúly koordinációs komplexekben. A ligandum(ok) leszakadása is egyensúlyra vezet, melyet a disszociációs állandóval, ill. sokszor stabilitási állandóval írunk le (ezek egymás reciprocai).

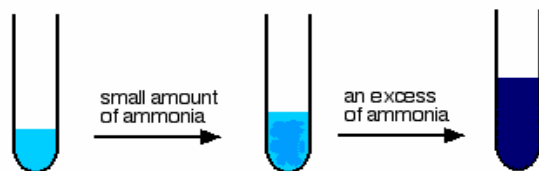
Ha csak egy ligandum van: $\text{M} + \text{L} \leftrightarrow \text{ML}$

$K = [\text{ML}]/([\text{M}][\text{L}])$; A következő táblázatban **logK**:

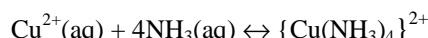
	Ba	Ca	Co(II)	Cu	Fe(II)	Fe(III)	Mg	Mn	Ni	Sr	Zn
Acetic acid	0.39	0.53	2.24				0.51		0.74	0.43	1.03
Citric acid	2.3	3.5	4.4	6.1	3.2	11.85	2.8	3.2É	4.8	2.8	4.5
EDTA	7.78	10.70	16.21	18.8	14.3	25.7	8.69	13.56	18.56	8.63	16.5
Glycine	0.77	1.43	5.23	8.22	4.3	10.0	3.45	3.2	6.1	0.91	5.16
Lactic acid	0.55	1.07	1.89	3.02		6.4	0.93	1.19	2.21	0.70	1.86
Maleic acid	2.26	2.43		3.90				1.68	2.0	1.1	2.0
Salicylic acid			6.72	10.60	6.55	16.35	4.7	2.7	6.95		6.85

Több ligandum esetén: $\text{M} + n\text{L} \leftrightarrow \text{ML}_n$

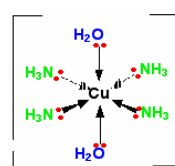
Pl. Cu-ammónia komplex:



réz-szulfát + ammónia + ammónia felesleg



$$K = \frac{[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad K = 1.2 \cdot 10^{13}$$



Valójában ez egy többlepcsős egyensúly

ion	K _n	mol ⁻¹ dm ³	log K _n
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	K ₁	1.78 · 10 ⁴	4.25
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	K ₂	4.07 · 10 ³	3.61
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	K ₃	9.55 · 10 ²	2.98
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	K ₄	1.74 · 10 ²	2.24

Ellenőrizzük, hogy $K_1 K_2 K_3 K_4 = K$

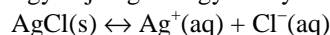
Megi.: A fentiek a koordinált vizet is feltüntették, ez nem kötelező, a számolást nem befolyásolja.

Gyakorlatban fontos kérdés, fentiek kombinációja:

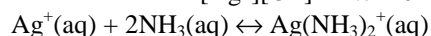
Oldhatóság komplexképző jelenlétében:

pl. mekkora az AgCl oldhatósága 1.0 M NH₃-ban (T=25°C)?

Egyidejűleg két egyensúly:



$$L = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \cdot 10^{-10}$$



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.7 \cdot 10^7$$

A két egyenletet egyesítve:

$$LK = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Legyen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Cl}^-] = x$; $[\text{NH}_3] = 1.0 - 2x$;

$x = \dots 0.049 \text{ M}$.